

30. 9. 2004

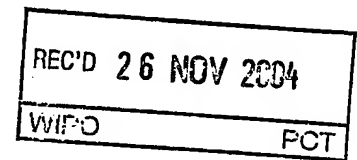
日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   9 月 2 9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 3 7 3 0 0  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 3 7 3 0 0 ]



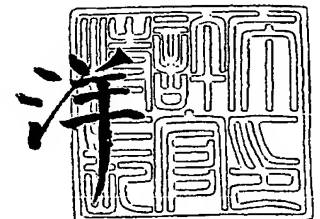
出 願 人            東レ株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 1 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 45B03210-A  
【提出日】 平成15年 9月29日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C25D 11/26  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
    【氏名】 篠田 知行  
【発明者】  
    【住所又は居所】 愛媛県伊予郡松前町大字筒井 1 5 1 5 番地 東レ株式会社愛媛工場内  
    【氏名】 吉岡 健一  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000003159  
    【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号  
    【氏名又は名称】 東レ株式会社  
    【代表者】 榊原 定征  
    【電話番号】 077-533-8175  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 005186  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

イミダゾール化合物によって表面処理がされていることを特徴とするチタン又はチタン合金。

**【請求項 2】**

イミダゾール化合物が、イミダゾール環を含むシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 1 に記載のチタン又はチタン合金。

**【請求項 3】**

熱硬化性樹脂にイミダゾール化合物が配合されていることを特徴とするチタン又はチタン合金の接着用樹脂組成物。

**【請求項 4】**

熱硬化性樹脂が、熱可塑性樹脂を含有することを特徴とする請求項 3 に記載のチタン又はチタン合金の接着用樹脂組成物。

**【請求項 5】**

熱硬化性樹脂が、エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載のチタン又はチタン合金の接着用樹脂組成物。

**【請求項 6】**

イミダゾール化合物が、イミダゾール環を含むシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 3～5 のいずれかに記載のチタン又はチタン合金の接着用樹脂組成物。

**【請求項 7】**

請求項 3～6 のいずれかに記載の接着用樹脂組成物を、フィルム状にしてなることを特徴とするチタン又はチタン合金の接着用樹脂フィルム。

**【請求項 8】**

請求項 3～6 に記載の接着用樹脂組成物が、強化繊維に含浸されてなることを特徴とするプリプレグ。

**【請求項 9】**

請求項 7 に記載の接着用樹脂フィルムが、強化繊維に含浸されてなることを特徴とするプリプレグ。

**【請求項 10】**

強化繊維が、炭素繊維であることを特徴とする請求項 8 又は 9 に記載のプリプレグ。

**【請求項 11】**

請求項 1～10 のいずれかに記載のチタンもしくはチタン合金、接着用樹脂組成物、接着用樹脂フィルム又はプリプレグのうちの少なくとも 1 つを用いた、チタン又はチタン合金と被着体からなる接着体において、ASTM D 1781-98 に準じて測定したチタン又はチタン合金の被着体からの剥離トルクが  $5 \text{ N} \cdot \text{mm/mm}$  以上であることを特徴とする複合材料。

**【請求項 12】**

請求項 1 又は 2 に記載のチタン又はチタン合金と、プラスチック系材料とを接着してなることを特徴とする複合材料。

**【請求項 13】**

プラスチック系材料が、繊維強化プラスチックであることを特徴とする請求項 12 に記載の複合材料。

**【請求項 14】**

請求項 13 に記載の複合材料において、チタン又はチタン合金と繊維強化プラスチックとの間に非繊維強化樹脂層を有することを特徴とする複合材料。

**【請求項 15】**

請求項 1 又は 2 に記載のチタン又はチタン合金が、金属材料に接着されてなることを特徴とする複合材料。

**【請求項 16】**

チタン又はチタン合金と、プラスチック系材料とを接着してなる複合材料において、チタ

ン又はチタン合金の表面に請求項 3～6 のいずれかに記載の接着用樹脂組成物又は請求項 7 に記載の接着用樹脂フィルムからなる樹脂層を有することを特徴とする複合材料。

【請求項 17】

プラスチック系材料が繊維強化プラスチックであることを特徴とする請求項 16 に記載の複合材料。

【請求項 18】

チタン又はチタン合金と、金属材料とを接着してなる複合材料において、チタン又はチタン合金の表面に請求項 3～6 のいずれかに記載の接着用樹脂組成物又は請求項 7 に記載の接着用樹脂フィルムからなる樹脂層を有することを特徴とする複合材料。

【請求項 19】

チタン又はチタン合金と、請求項 8～10 のいずれかに記載のプリプレグが接着してなる複合材料。

【請求項 20】

チタン又はチタン合金の表面に、イミダゾール化合物又はその溶液を用いて、イミダゾール化合物を付与する工程を含むことを特徴とするチタン又はチタン合金の表面処理方法。

【請求項 21】

チタン又はチタン合金の表面に、請求項 3～6 のいずれかに記載の接着用樹脂組成物からなるプライマーを用いて、イミダゾール化合物を付与する工程を含むことを特徴とするチタン又はチタン合金の表面処理方法。

【請求項 22】

チタン又はチタン合金の表面に、請求項 8～10 のいずれかに記載のプリプレグを配する工程を含むことを特徴とする複合材料の成形方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】チタン又はチタン合金とそれを用いた複合材料ならびに金属の表面処理方法および複合材料の成形方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、例えば自動車部材、建材、航空機部材、スポーツ用具部材等に好適に用いられるチタン又はチタン合金とそれを用いた複合材料ならびにチタン又はチタン合金の表面処理方法および複合材料の成形方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、チタン又はチタン合金は、比強度（引張強度／比重）、比弾性率（弾性率／比重）などの力学特性や耐食性に優れることから、宇宙、海洋などの特殊な分野のみならず、最近では一般産業用途あるいは医療関係においても注目され、その需要は年々高まりつつある。

## 【0003】

一方、チタン又はチタン合金も、他の金属と同様に各種熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂のようなプラスチック系材料を接着又は塗装することにより、さらなる力学特性の向上や耐候性、耐薬品性などの高機能特性を付与することができる。

## 【0004】

これらのプラスチック系材料には、構造材の一部として使用する樹脂だけでなく、塗料のような表面保護、美観付与として使用する樹脂も含まれるが、いずれを用いる場合にも、チタン又はチタン合金とプラスチック系材料からなる複合材料と呼ぶことができる。

## 【0005】

プラスチック材料の中でも特に強化繊維とマトリックス樹脂からなる繊維強化プラスチックは、比強度、比弾性率が高く、耐衝撃特性などの力学特性が優れること、耐候性、耐薬品性などの高機能特性を有すること、更に強化繊維に連続繊維を使う場合においては、繊維含有率や積層構成を、不連続繊維を使う場合においては繊維長や繊維含有率などを適切に設計することにより、用途に応じた優れた物性を発現することができるなどのメリットがある。

## 【0006】

このような繊維強化プラスチックとチタン又はチタン合金からなる複合材料は、ハイブリッド効果により、チタン又はチタン合金単独もしくは繊維強化プラスチック単独では発現し得ない高力学特性、高機能特性を発現できることが期待される。

## 【0007】

一般に、上記のような異種材料を組み合わせ得られる複合材料が高力学特性や高機能特性を発現するためには、異種材料間の接着が良好である事が求められる。特に高力学特性を発現するためには、複合材料に加えられた荷重に対して、各材料間の接着が良好で、しかも接着層を通じて各材料に十分に応力を伝達、負担できることが前提となる。

## 【0008】

また、表面保護や美観付与のためにも、塗料などの樹脂がチタン又はチタン合金の表面から剥離しないように、良好な接着性が必要である。

## 【0009】

しかしながら、チタン又はチタン合金は大気放置中に、チタン又はチタン合金の表面に形成される不均質で脆弱な酸化被膜が接着強度の向上を阻害していることが分かっている。このためチタン又はチタン合金とプラスチック系材料からなる複合材料が高力学特性、高機能特性を発現しうるポテンシャルを有しながら、広く使われない理由の一つとして、その接着強度の低さが大きな原因となっている。

## 【0010】

そこで、チタン又はチタン合金の接着性を向上させる表面処理方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。この方法によれば、チタン合金をフッ酸と硝酸の混合水溶液

の常温浴に所定時間浸漬して、表面に形成された酸化被膜を除去し、水酸化ナトリウム溶液を用いて金属表面に陽極酸化被膜を生成することで、チタン合金を他の材料に接着する際の接着性を向上させることができる。

#### 【0011】

また、チタン合金をリン酸-硫酸水溶液中で、火花放電発生電圧以上の電圧で陽極酸化する事により、表面に陽極酸化被膜を形成し、次いで真空雰囲気下で加熱して該酸化被膜を還元し、金属状態にする工程を含む表面処理方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

#### 【0012】

しかしながら、これらの方法については、次のような問題点がある。すなわち、特許文献1、2においては、フッ酸やリン酸などの酸性の水溶液を使用するため、取り扱い性が非常に困難であること、特に特許文献2においては、陽極酸化皮膜を $10^{-3}$  torr以下の高真空中で900℃で約1時間の還元処理が必要であり、処理費用が高いなどの問題がある。特に大型の部材については、大型の処理浴や真空炉なども必要となり、設備が大型になるため、設備費用がかさむ問題がある。

#### 【0013】

さらに、特許文献1、2には特に記載されていないが、処理後のチタン合金を空气中に放置しておく、と、チタン合金表面に形成された接着性向上に寄与する陽極酸化被膜の上に脆弱な酸化皮膜が形成されるため、その上に接着処理を施しても、良好な接着強度が得られず、陽極酸化処理後、速やかに接着処理を施す必要があるなどの問題がある。

#### 【0014】

また、これら従来の接着処理技術では、耐環境試験として高温高湿度雰囲気、に、接着体であるコンポジットを暴露すると、接着強度の低下が著しく、接着体を切削加工するだけで、接着部位が剥離するなどの問題がある。

【特許文献1】特開2002-129387号公報（第1-2頁）

【特許文献2】特開平7-252687号公報（第1-2頁）

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0015】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、作業性が簡易かつ良好で、チタン又はチタン合金の表面処理設備なども不要であり、室温及び高温高湿度暴露後において、安定で良好な接着強度を有するチタン又はチタン合金と、それを用いた複合材料ならびに金属の表面処理方法および複合材料の成形方法を提供することにある。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0016】

上記課題を解決するため、本発明は以下の構成をとる。すなわち本発明は、イミダゾール化合物によって表面処理されていることを特徴とするチタン又はチタン合金をその骨子とする。

#### 【0017】

また、本発明のチタン又はチタン合金の接着用樹脂組成物は、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂にイミダゾール化合物を配合したことを特徴とするものである。

#### 【0018】

さらに、本発明のチタン又はチタン合金用の接着用樹脂フィルムは、イミダゾール化合物を配合した接着用樹脂組成物をフィルムングしてなることを特徴とするものである。

#### 【0019】

また、本発明のプリプレグは、イミダゾール化合物を配合した接着用樹脂組成物を強化繊維に含浸してなることを特徴とするものである。

#### 【0020】

さらに、本発明の複合材料は、ASTM D 1781-98に準じて測定したチタン又はチタン合金の被着体からの剥離トルクが $5\text{ N}\cdot\text{mm}/\text{mm}$ 以上であることを特徴とす

るものである。

【0021】

また、本発明のチタン又はチタン合金の表面処理方法は、チタン又はチタン合金の表面にイミダゾール化合物又はその溶液を用いて、イミダゾール化合物を付与することを特徴とするものである。

【0022】

さらに、本発明のチタン又はチタン合金の表面処理方法は、チタン又はチタン合金の表面にイミダゾール化合物を配合した接着用樹脂組成物を付与することを特徴とするものである。

【0023】

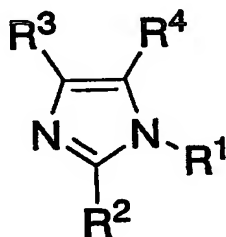
また、本発明の複合材料の成形方法は、チタン又はチタン合金の表面に、イミダゾール化合物を配合した接着用樹脂組成物を強化繊維に含浸したプリプレグを配することを特徴とするものである。

【0024】

本発明において、イミダゾール化合物とは、イミダゾール環を有する有機化合物を意味する。代表的なイミダゾール化合物としては、次の一般式 (I) で表される化合物が挙げられる。

【0025】

【化1】



(ここで $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子またはアルキル基、アミノアルキル基、ヒドロキシアルキル基、シアノアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれる置換基を表す。)

【発明の効果】

【0026】

以上説明したように、本発明によれば、室温及び高温高湿度暴露後においても安定で良好な接着強度を有するチタン又はチタン合金を用いた複合材料を提供する事ができ、特にCDP (ASTM D 1781-98に準拠したClimbing Drum Peel) 試験の剥離トルクを大幅に向上させることができるため、接着強度が求められる自動車部材、建材、航空機部材、スポーツ用具部材などの構造部材に好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

1. 本発明で用いるチタン及びチタン合金について

本発明で用いられるチタン及びチタン合金のうち、チタンとはいわゆる純チタンのことであり、チタン合金とはいわゆる $\alpha$ 合金、 $\beta$ 合金、および両相を有する $\alpha + \beta$ 合金のことをいう。

【0028】

純チタンの機械的性質は侵入型元素の不純物であるO, N, H, Cなどの含有量によって著しく変化するため、商業用の純チタンは各種規格により、各合金元素の含有量によって規定されている。JIS規格では、次の表1に記載の通り、特にOの含有量によって3種類が規定されている。

【0029】

【表1】

種 類	化学成分 (mass%)					引張強さ (MPa)	耐力(MPa)	伸び (%)
	H	O	N	Fe	Ti			
JIS 1種	<0.013	<0.15	<0.05	<0.20	残	275~410	>165	>27
JIS 2種	<0.013	<0.20	<0.05	<0.25	残	345~510	>215	>23
JIS 3種	<0.013	<0.30	<0.07	<0.30	残	480~620	>345	>18

純チタンの結晶構造は室温では最密六方晶 ( $\alpha$  相) であり、885℃以上では体心立方晶 ( $\beta$  相) となるが、純チタンに Al, Mo, V, Sn, Zr, Fe, Cr などの合金元素を添加して、チタン合金とすることにより、室温において  $\alpha$ 、 $\beta$  相共に存在させることができる。ここで  $\alpha$  および  $\beta$  合金とはそれぞれ  $\alpha$  相、 $\beta$  相からなる合金、 $\alpha + \beta$  合金は  $\alpha$



相と $\beta$ 相の両方が共存する合金のことである。

【0030】

$\alpha$ 合金はTi-Al合金で代表され、Al, Sn, Zrなどを添加して固溶強化されている。 $\alpha$ 合金としてはTi-5Al-2.5Sn, Ti-8Al-V-Mo, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si, Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Siがあげられる。

【0031】

$\beta$ 合金はMo, V, Crなどの $\beta$ 安定化元素を多量に添加して、 $\beta$ 相を急冷すると、室温でも $\beta$ 相が完全に残留することにより得られる。さらに時効硬化性を改善する目的で、Al, Sn, Zrなどの $\alpha$ 相安定化元素を添加することもある。 $\beta$ 合金としてはTi-13V-11Cr-3Al, Ti-11.5Mo-4.5Sn-6Zr, Ti-4Mo-8V-6Cr-3Al-4Zr, Ti-15Mo-5Zr, Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al, Ti-15V-3Cr-3Al-3Snがあげられる。

【0032】

$\alpha + \beta$ 合金は高温の $\alpha + \beta$ 相領域あるいは $\beta$ 相領域の温度で溶体化処理し、急冷後400~600℃で時効熱処理することにより得られる。

【0033】

$\alpha + \beta$ 合金としてはTi-6Al-4V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Ti-6Al-6V-2Sn, Ti-11Sn-5Zr-2.5Al-Mo-1.25Siがあげられる。

【0034】

これら純チタン及びチタン合金の中でも、通常の使用温度時に高強度が得られやすい $\beta$ 合金のTi-15V-3Cr-3Al-3Snや $\alpha + \beta$ 合金のTi-6Al-4Vが好ましく使用される。チタン又はチタン合金の形状は特に限定されず、板状、棒状、糸状いずれの形態であっても構わない。

2. 本発明で用いるイミダゾール化合物について

本発明で用いるイミダゾール化合物とは、イミダゾール環を有する有機化合物を意味する。代表的なイミダゾール化合物としては、上述した一般式(I)で表される化合物が挙げられる。

【0035】

上記一般式(I)で表される化合物の具体例を以下のI-1~I-12に示す。

【0036】

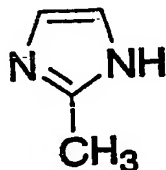
【化2】



(I-1)

【0037】

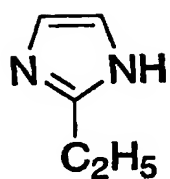
【化3】



(I-2)

【0038】

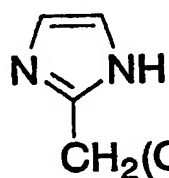
【化4】



(I-3)

【0039】

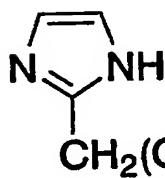
【化5】



(I-4)

【0040】

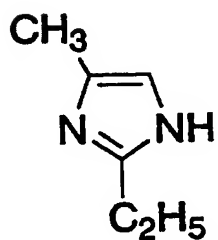
【化6】



(I-5)

【0041】

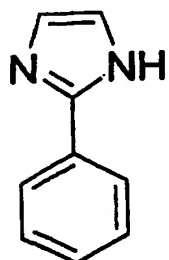
【化7】



(I-6)

【0042】

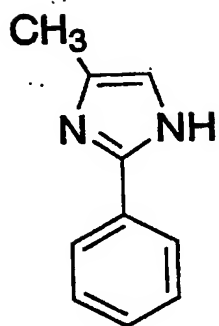
【化8】



(I-7)

【0043】

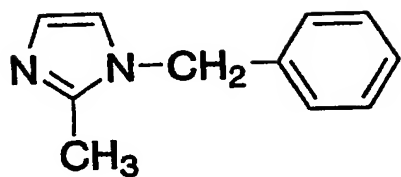
【化9】



(I-8)

【0044】

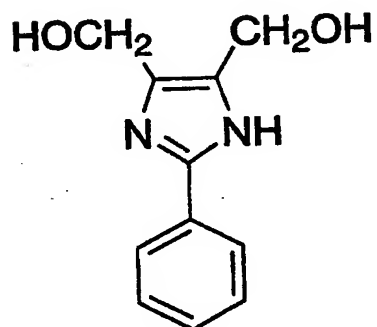
【化10】



(I-9)

【0045】

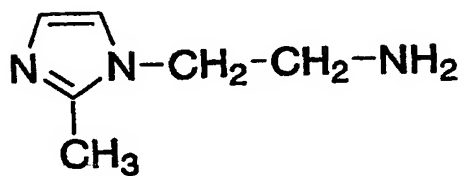
【化11】



(I-10)

【0046】

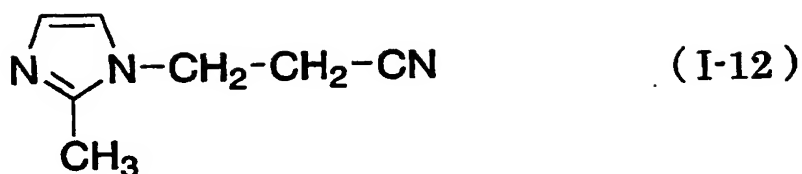
【化12】



(I-11)

【0047】

【化13】



イミダゾール化合物の例としては、更に一般式 (I) で表される化合物と酸の塩が挙げられる。酸としては、塩酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロリン酸、酢酸、トリメリット酸、シアヌール酸等を例示することができる。

【0048】

イミダゾール化合物の例として、更に一般式 (I) で表される化合物のうち、 $R^1$  が水素原子である化合物と、エポキシ化合物の付加物が挙げられる。エポキシ化合物の例としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテルが挙げられる。

【0049】

イミダゾール化合物の例として、更に一般式 (I) で表される化合物のうち、 $R^1$  が水素原子である化合物と、イソシアネート化合物の付加物が挙げられる。イソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

【0050】

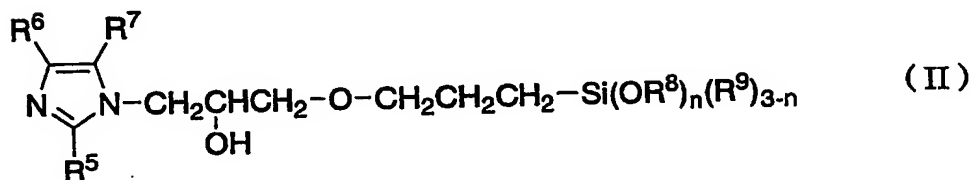
イミダゾール化合物の例として、更に一般式 (II)、(III)、(IV) で表されるイミダゾールシラン化合物、およびかかるイミダゾールシラン化合物と酸との塩が挙げられる。ここで、酸としては、塩酸、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロリン酸、酢酸、トリメリット酸、シアヌール酸等を例示することができる。

【0051】

これらイミダゾールシラン化合物の製法および具体例は、特公平07-068256号公報に記載されている。

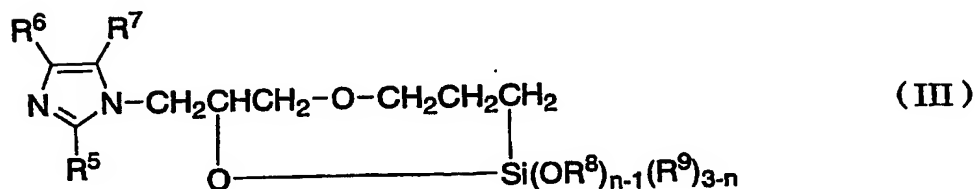
【0052】

【化14】



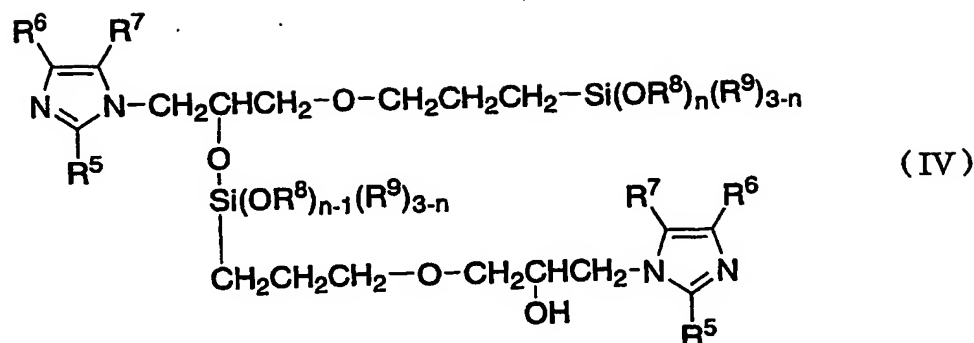
【0053】

【化15】



【0054】

## 【化16】



(ここでR<sup>5</sup>~R<sup>7</sup>は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基、アミノアルキル基、ヒドロキシアルキル基、シアノアルキル基、アリール基、アラルキル基より選ばれる置換基を表し、R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>はアルキル基を表す。nは1~3の整数である。)

3. 表面処理が施されたチタン又はチタン合金について  
本発明の複合材料はチタン又はチタン合金の表面にいずれかの方法により、イミダゾール化合物を付与した後、被着体を接着して得られる複合材料である。

## 【0055】

該複合材料を成形するプロセスとしては、公知のプロセスを使用することができる。

## 【0056】

まず、チタン又はチタン合金の表面にイミダゾール化合物を付与する方法を説明する。

## 【0057】

チタン又はチタン合金の表面にイミダゾール化合物を付与する第1の方法としては、チタン又はチタン合金の表面をサンドペーパーもしくはサンドブラストなどによりサンディングした後、アセトンなどの有機溶剤等を用いて洗浄、脱脂した表面に、イミダゾール化合物を水もしくはエタノールなどのアルコール溶媒などを用いた溶液を用いて、チタン又はチタン合金の表面を処理する。

## 【0058】

イミダゾール化合物の溶媒に対する配合割合は0.1~10.0wt%であることが好ましい。より好ましくは1.0~5.0wt%である。

## 【0059】

0.1wt%未満ではイミダゾール化合物が少量すぎて接着効果が十分ではなく、10wt%を越えると接着強度の向上が頭打ちであること、チタン又はチタン合金の処理表面から溶媒が揮発した後に、処理表面にイミダゾール化合物の析出が目立ち、取り扱い性が悪くなる等の傾向があるからである。

## 【0060】

該溶液を用いてチタン又はチタン合金の表面にイミダゾール化合物を付与する方法としては、塗布、ディッピング、スプレИАップなど、従来のいずれかの方法を使用することができる。

## 【0061】

また、溶媒は水やエタノールなどの単一溶媒ではなく、エタノール等の溶媒に溶解性のある熱可塑性ポリマーを混合した溶媒を用いることも可能である。

## 【0062】

特にポリビニルブチラールは溶解性に優れると共に製膜性を有するため、エタノールなどの溶媒に、イミダゾール化合物とポリビニルブチラールを配合した溶液を用いて、チタン又はチタン合金の表面を処理することにより、エタノール溶媒が揮発後、イミダゾール化合物を含むポリビニルブチラールが製膜化して、イミダゾール化合物を含む均一なポリビニルブチラール層をチタン又はチタン合金の表面に形成することができるため好ましい。

**【0063】**

イミダゾール化合物として、イミダゾール環を含むシランカップリング剤を好適に用いることができる。イミダゾール環を含むシランカップリング剤はシラノール結合により、カップリング剤自体が製膜性を有するため好ましい。

**【0064】**

イミダゾール環を有するシランカップリング剤の溶媒への配合割合は0.1~10.0 wt %であることが好ましい。より好ましくは1.0~5.0 wt %である。0.1%未満ではイミダゾール環を含むシランカップリング剤が少量すぎて効果が十分ではなく、10.0%を越えると接着強度の向上が頭打ちであること、コストが高くなるなどの問題があるため好ましくない。

**【0065】**

上記のいずれかの方法により表面処理を施したチタン又はチタン合金は、自然乾燥もしくは加熱炉などによる加熱乾燥のいずれかの方法により溶媒を揮発させて処理することが可能である。特に加熱炉を用いた適切な加熱により、イミダゾール環を有するシランカップリング剤およびポリビニルブチラルなどの熱可塑性ポリマーなどを用いた場合においては、カップリング剤及びポリマーのネットワークがより緻密に形成されるため好ましい。

**4. 接着用樹脂組成物について**

チタン又はチタン合金の表面にイミダゾール化合物を付与する第2の方法としては、上記の第1の方法と同様にチタン又はチタン合金の表面をサンドペーパーもしくはサンドブラストなどによりサンディングした後、アセトンなどの有機溶剤等を用いて洗浄、脱脂した表面に、熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂にイミダゾール化合物を配合した接着用樹脂組成物を付与する方法がある。

**【0066】**

イミダゾール化合物の熱硬化性樹脂への配合割合は0.1~10.0 wt %であることが好ましい。より好ましくは1.0~5.0 wt %である。

**【0067】**

0.1 wt %未満ではイミダゾール化合物が少量すぎて効果が十分でなく、10.0 wt %を越えると接着強度の向上が頭打ちであること、また熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合には、イミダゾール化合物の反応性が高いため、イミダゾール化合物が硬化触媒として反応し、該熱硬化性樹脂組成物のポットライフが極端に短くなるなどの問題があるため、好ましくない。

**【0068】**

該熱硬化性樹脂組成物は通常の液状接着剤のように、チタン又はチタン合金の表面に塗布、デッピング、スプレИАップなど、公知の方法により付与することができる。

**【0069】**

さらに該熱硬化性樹脂組成物に熱可塑性プラスチックや熱可塑性エラストマーを樹脂組成物内に配合させることも好ましい。

**【0070】**

ここで熱可塑性プラスチックとしては、ポリイミド (PI)、ポリエーテルイミド (PEI)、ポリアミド (PA)、ポリアミドイミド (PAI)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) などが好ましく使用される。

**【0071】**

また熱可塑性エラストマーとしては、アイオノマー (IO)、ポリオレフィン系 (TPO)、ウレタン系 (TPU)、ポリアミド系 (TPAE)、ポリ塩化ビニル系 (TPVC) 等が好ましく使用される。

**【0072】**

これら熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマーは粒子状または不織布形態で使用されるのが好ましい。特に粒子状である場合には、粒子状熱可塑性樹脂もしくは熱可塑性エラストマーをあらかじめ該熱硬化性樹脂組成物に配合し、塗布、デッピング、スプレИАップ

など、公知の方法により付与することが可能である。

#### 【0073】

該熱硬化性樹脂組成物のベース樹脂としては、公知の熱硬化性樹脂を使用する事ができるが、接着性の観点から、被着体にプラスチック系材料を用いる場合には、被着体のプラスチックに用いる素材と同一又は類似素材であることが好ましい。

#### 【0074】

中でもエポキシ樹脂は接着性、力学特性に優れ、本発明のイミダゾール化合物の配合割合（熱硬化性樹脂に対して0.1～10.0wt%）の範囲内においては、イミダゾール化合物が接着性を向上させ且つエポキシ樹脂の硬化反応を促進させるため、強固な接着樹脂層を形成できるためより好ましい。

#### 【0075】

また、接着用樹脂組成物のベース樹脂として、上記のような公知の熱可塑性樹脂を使用することができる。熱可塑性樹脂を用いることにより接着用樹脂組成物の靱性を向上させることができるため好ましい。特に被着体が熱可塑性樹脂からなるプラスチック材料である場合には、接着性および成形性の観点から、同種類の熱可塑性樹脂をベース樹脂として用いた接着用樹脂組成物を用いることが好ましい。

#### 【0076】

イミダゾール化合物はイミダゾール環を含むシランカップリング剤であることが好ましい。イミダゾール環を含むシランカップリング剤が樹脂組成物内でシラノール結合によるネットワークを形成するため、より強固な接着用樹脂組成物を形成することができるため好ましい。

#### 5. 接着樹脂フィルムについて

チタン又はチタン合金の表面にイミダゾール化合物を付与する第3の方法としては、上記の第1の方法と同様にチタン又はチタン合金の表面をサンドペーパーもしくはサンドブラストなどによりサンディングした後、アセトンなどの有機溶剤等を用いて洗浄、脱脂した表面に、第2の方法に記載の接着用樹脂組成物をフィルミングしてなる接着用樹脂フィルムを金属表面に配する方法がある。

#### 【0077】

該接着用樹脂フィルムは特に板材などの比較的単純で広範囲な接着面に、接着用の樹脂組成物を厚みムラなく、均一に膜厚を付与できるため好ましい。

#### 【0078】

該接着用樹脂フィルムの厚みは0.01～1.0mmで有ることが好ましい。より好ましくは0.2～0.8mmである。0.01mm未満では、接着樹脂層が薄すぎて、成形圧力などにより接着層から樹脂が流出した場合、接着面に接着樹脂が無くなり、接着強度が低下する懸念があるため好ましくない。一方、1.0mmを越えると成形品の重量が増加するだけでなく、成形時の圧力により接着樹脂の流出量が多くなるため、好ましくない。

#### 6. プリプレグについて

被着体に用いる繊維強化プラスチックにプリプレグを用いる場合には、接着用樹脂組成物を強化繊維からなる基材に含浸させてなるプリプレグを用いる事が可能である。プリプレグに用いる強化繊維基材は連続繊維からなる一方向基材および織物基材、不織布基材などのいずれの形態であっても良い。一方、強化繊維基材が短繊維の場合は、短繊維マット基材、不織布基材などのいずれの形態であっても良い。

#### 【0079】

特に強化繊維は炭素繊維であることが好ましい。炭素繊維は軽量且つ高強度、高弾性率を有するため、比強度、比弾性率が高く、チタン又はチタン合金と炭素繊維強化プラスチックからなる複合材料は、軽量且つ高力学特性を発現することができる。

#### 【0080】

また、該繊維強化プラスチックの成形方法および材料の形態はプリプレグに限定されるものではなく、RTM (Resin Transfer Molding) やフィラメン

トワインディング、SMC (Sheet Molding Compound)、BMC (Bulk Molding Compound) など従来の成形方法および材料形態でもよい。

#### 7. 複合材料の成形(製造方法)について

上記のいずれかの方法により、チタン又はチタン合金を用いた複合材料を成形する方法(製造方法)を説明する。

##### 【0081】

まずイミダゾール化合物により表面処理を施したチタン又はチタン合金を用いる場合の複合材料の成形方法を説明する。

##### 【0082】

上記第1の方法により、イミダゾール化合物を用いて表面処理を施したチタン又はチタン合金にプラスチック系材料を接着する場合で且つプラスチック系材料が硬化前の材料である場合には、該プラスチック系樹脂を塗布、スプレイアップ、ディッピングなどにより付与した後、該プラスチックの硬化条件に従い、常温もしくはオープンや赤外線ヒーターなどの熱源を利用して樹脂を硬化させることにより、接着することが可能である。ウレタン塗料やアクリル塗料などの塗料についても同様である。

##### 【0083】

該プラスチック系材料が硬化後の樹脂である場合には、接着用の樹脂をチタン又はチタン合金のイミダゾール化合物を付与した処理表面に塗布、ディッピングもしくはスプレイアップなどの公知の方法により付与し、該接着用樹脂の上に被着体であるプラスチック系材料を配し、該接着用樹脂を硬化条件に従い硬化させることにより、該プラスチック系材料をチタン又はチタン合金の表面に接着することができる。

##### 【0084】

プラスチック系材料は繊維強化プラスチックである事が好ましい。よりこのましくは炭素繊維強化プラスチックである。繊維強化プラスチックを用いる場合、チタン又はチタン合金の処理表面に該繊維強化プラスチックを配した後、圧力、温度などの硬化条件に従い、樹脂を硬化させることにより、該繊維強化プラスチックを接着することができる。例として、炭素繊維を強化繊維に用いた炭素繊維プリプレグを用いる場合には、表面処理を施したチタン又はチタン合金の処理表面に、所定の積層構成に則った繊維の配向角度を有する所定の大きさに裁断されたプリプレグを積層し、該プリプレグの硬化条件に従って、硬化温度、圧力をかけることにより成形する事ができる。繊維強化プラスチックは熱硬化性樹脂と一方向の強化繊維基材を用いたプリプレグの形態に限定されるものではなく、不連続繊維を用いたSMC (Sheet Molding Compound) 基材やBMC (Bulk Molding Compound) でもよく、表面処理を施したチタン又はチタン合金の表面にSMCもしくはBMC基材を配した後、温度、圧力などの成形条件により該基材を硬化するとともに、接着する事が可能である。

##### 【0085】

また、繊維強化プラスチックを構成する樹脂がプリプレグやSMCなどのように予め含浸されている必要はなく、RTM (Resin Transfer Molding) により成形する事も可能である。

##### 【0086】

RTM成形による場合、成型型や成型用のツール板上に表面処理を施したチタン又はチタン合金の表面に、一方向材や織物材のような強化繊維基材を配した後、樹脂を所定の圧力により材料中に流入させ、強化繊維基材に樹脂を含浸させた後、所定の温度、圧力により樹脂の含浸を促進させた後、樹脂を硬化させることにより、接着することが可能である。

##### 【0087】

プラスチック系材料が繊維強化プラスチックである場合には、チタン又はチタン合金と該繊維強化プラスチックとの間に非繊維強化プラスチック層を有することが好ましい。この非繊維強化プラスチック層が十分な接着用樹脂層として接着効果が十分に発現できるだ



けでなく、応力緩和層として作用することにより、チタン又はチタン合金と繊維強化プラスチックとの剥離を抑えることができる。また非繊維強化プラスチック層を強化したり靱性を向上、もしくは層間を確保する目的で、熱可塑性プラスチックからなる粒子や不織布などを予め非繊維強化プラスチック内に配合しておくことも好ましい。

#### 【0088】

イミダゾール化合物により表面処理を施したチタン又はチタン合金に、被着体として各種金属材料を接着する場合は、硬化後の樹脂または繊維強化プラスチックを接着する場合と同様に、接着用の樹脂を表面処理を施したチタン又はチタン合金の表面に配する事によって、被着体の金属を接着することができる。例えば被着体の金属がアルミ合金などの場合、従来アルミ合金を接着する時に用いられている従来の接着剤を用いる事が可能である。一方、被着体の金属もチタン又はチタン合金である場合には、被着体の金属表面にも上記第1～3の方法によりイミダゾール化合物を付与する事によって接着することが可能性である。

#### 【0089】

上記すべての硬化条件はステップキュアもしくは複数の硬化温度、硬化圧力などの組み合わせによるものでも構わない。すなわち、第1の硬化条件により、プラスチック系材料の樹脂もしくは繊維強化複合材料の樹脂をある程度硬化（プレキュア）させた後、第2の硬化条件により該樹脂を後硬化（アフターキュア）するような複数の硬化条件を経ることにより、接着および樹脂を硬化させることが可能である。

#### 【0090】

次に、イミダゾール化合物を配合した接着用樹脂組成物を用いる場合の複合材料の成形方法を説明する。

#### 【0091】

上記第2の方法により、接着用樹脂組成物をチタン又はチタン合金の表面に付与した後、該接着用樹脂組成物の上に被着体を積層し、該接着用樹脂組成物を温度、圧力などの硬化条件に従い硬化する事によって、被着体を接着する事が可能である。この場合、該接着用樹脂組成物により接着が可能となるため、チタン又はチタン合金の表面にはイミダゾール化合物による表面処理は必ずしも必要ではなく、チタン又はチタン合金の表面はサンドペーパーもしくはサンドブラストなどによりサンディングした後、アセトンなどの有機溶剤等を用いて洗浄、脱脂するのみで良い。

#### 【0092】

被着体にプラスチック系材料を接着する場合には、該接着用樹脂組成物の上に被着体となるプラスチック系材料を積層した後、該接着用樹脂組成物の温度、圧力などの硬化条件に従って硬化させると共に、プラスチック系材料も同時に硬化させることが可能である。被着体のプラスチック系材料の硬化反応が該樹脂組成物の硬化条件では不完全である場合には、該接着用樹脂組成物を硬化する事によってプラスチック系材料を仮接着した後、再度、プラスチック系材料の硬化条件により、プラスチック系材料を十分に硬化させ、接着することが可能である。

#### 【0093】

一方、硬化済みのプラスチック系材料を接着する場合には、該接着用樹脂組成物の上にプラスチック系材料を配した後、適切な温度、圧力により該接着用樹脂組成物を硬化させることにより接着する事が可能である。

#### 【0094】

プラスチック系材料は繊維強化プラスチックであることが好ましい。より好ましくは炭素繊維強化プラスチックである。

#### 【0095】

未硬化の繊維強化プラスチック基材を用いる場合には、チタン又はチタン合金の表面に配した該接着用樹脂組成物の上に繊維強化プラスチック基材を配した後、圧力、温度などの硬化条件に従い、該接着用樹脂組成物および繊維強化プラスチックを構成する樹脂を同時に硬化させることにより繊維強化プラスチックを接着する事ができる。

**【0096】**

このため該接着用樹脂組成物とプラスチック系材料又は繊維強化プラスチックを構成する樹脂が同種類であると、接着とプラスチック系材料又は繊維強化プラスチックを構成する樹脂の硬化を同時に行うことができるため、好ましい。

**【0097】**

上記同様に繊維強化プラスチック基材はプリプレグの他、SMCやBMC基材を用いることも可能である。また該接着用樹脂組成物を強化したり、靱性の向上、もしくは層間を確保する目的で、熱可塑性プラスチックからなる粒子や不織布などを予め該樹脂組成物内に配合しておくことも好ましい。

**【0098】**

さらに上記第2の方法により接着用樹脂組成物もしくは接着用樹脂組成物をフィルミングしてなる接着用樹脂フィルムを用いて、チタン又はチタン合金に被着体として各種金属材料を接着することも可能である。

**【0099】**

特に成形物が平板で接着面積が広い場合には、均一な膜厚で接着樹脂層を設けるために、該接着用樹脂フィルムを用いることが好ましい。

**【0100】**

チタン又はチタン合金は力学特性に優れるが、加工性に乏しく、複雑形状に成形することが困難であるが、該接着用樹脂組成物を用いることにより、チタン又はチタン合金同士を接着することが可能となり、チタン又はチタン合金で複雑形状を形成することが可能となり、好ましい。

**【0101】**

次に上記第3の方法により、接着用樹脂組成物もしくは接着用樹脂組成物をフィルミングしてなる接着用樹脂フィルムを強化繊維に含浸させてなるプリプレグを用いる場合の複合材料の成形方法を説明する。

**【0102】**

該プリプレグとチタン又はチタン合金を所定の積層構成に基き、ツール上に積層、バギングした後、オートクレープなどを用いて、温度、圧力をかけて成形する。

**【0103】**

該プリプレグを用いることで、チタン又はチタン合金の表面へのイミダゾール化合物による表面処理又はイミダゾール化合物を含む接着用樹脂組成物の配置が必ずしも必要でないため、積層工程を簡易化することができるため好ましい。

**【0104】**

該プリプレグの強化繊維は炭素繊維であることが好ましい。より好ましくは炭素繊維の一方向基材からなるプリプレグが好ましい。特に一方向基材からなるプリプレグは力学特性に優れ、繊維の配向角度を適切に設計することにより、炭素繊維強化プラスチックとチタン又はチタン合金からなる接着体の力学特性を設計できるため好ましい形態である。

**【0105】**

このほかにも織物基材や短繊維基材に該樹脂組成物を含浸させたプリプレグでも構わない。織物基材や短繊維基材をもちいたプリプレグの力学特性は、一方向剤の力学特性よりも劣るものの、ふけい性に優れることから、複雑形状にふけいする時に好ましい形態である。

**【0106】**

本発明においては、上記いずれかの方法により、チタン又はチタン合金と被着体を接着することによって得られた複合材料について、チタン又はチタン合金と接着した被着体との接着性をASTM D 1781-98 (1998) に準じて測定（以降、CDP試験と記載する）したときの、チタン又はチタン合金と被着体との剥離に要する剥離トルクが  $5 \text{ N} \cdot \text{mm} / \text{mm}$  以上であることを特徴とする。より好ましい剥離トルクは  $10 \text{ N} \cdot \text{mm} / \text{mm}$  以上である。

**【0107】**

剥離トルクが $5\text{ N}\cdot\text{mm}/\text{mm}$ 未満では、材料として接着性が不足することがあり、該コンポジット材料に荷重や衝撃が負荷された際に、剥離する恐れが生じる。

【0108】

一般に、接着性を評価する時にはJIS K 6850 (1999)「接着剤-剛性被着材の引張せん断接着強さ試験方法」に記載されているような引張せん断接着強さを試験することにより評価することが多い。しかしながらせん断接着強さは、実際に問題になる剥離強さと必ずしも対応するものではない。せん断接着強さを向上できても、容易に剥離が起こることもあり、接着性に関しては、ASTM D 1781-98に準じ、剥離トルクを測定することが好ましいのである。

【実施例】

【0109】

以下に本発明の実施例と比較例を説明する。

まず、使用した評価方法を説明する。

【0110】

<引張せん断試験およびCDP試験>

チタン合金と炭素繊維強化プラスチックとの接着サンプルを用いて、引張せん断試験とCDP試験を行った。引張せん断試験片の作製及び試験方法はJIS K 6850 (1999)に基づいて行った。また、CDP試験片の作製及び試験方法はASTM D 1781-98 (1998)に基づいて行った。

【0111】

(実施例1)

まず引張せん断試験片の作製方法を説明する。図1は、作製した引張せん断試験片の縦断面図である。

【0112】

図1において、サンプルに用いたチタン合金1は、Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn合金であり、幅25mm、長さ100mm、厚み0.7mmの形状に切断した後、アセトンにより接着面2を洗浄したものを準備した。

【0113】

次いでイミダゾール化合物をチタン合金の接着面2へ付与した。

【0114】

イミダゾール化合物の接着面2への付与方法は次のとおりである。

【0115】

2-ウンデシルイミダゾール(四国化成(株)製:C11Z)をエタノールを用いて1.0%濃度に希釈して得られたイミダゾール溶液を接着面2(重ね合わせ長さ12.5mm×幅25mm)に塗布した後、常温でエタノールを揮発させることにより、チタン合金の接着面2にイミダゾール化合物を付与した。

【0116】

イミダゾール化合物を付与した接着面2の上に、接着用樹脂として目付60g/m<sup>2</sup>のエポキシ樹脂フィルム3を配し、更にその上に炭素繊維プリプレグからなる、幅25mm、長さ100mm、厚み0.76mmの形状のCFRP4を、重ね合わせ長さが12.5mmとなるように重ね合わせた。エポキシ樹脂フィルムの樹脂組成は基本的にプリプレグを構成する樹脂と同様のものであり、硬化条件はプリプレグと同様である。ここでCFRPは東レ(株)製炭素繊維T800Hを強化繊維としたプリプレグを一方向に4プライ積層して成形され、繊維方向が長手方向になるように切断加工してあるものであり、接着面はサンドブラストにより表面研磨されているものである。

【0117】

次いで重ね合わせ部のチタン合金とCFRPの端部を覆うように耐熱テープ(ニチバン(株)製ポリエステルテープNO.558A)で仮止めをし、オートクレーブを用いて、6.0kg/cm<sup>2</sup>、180℃×2時間でチタン合金への接着を行い、引張せん断試験片を10体作製した。

## 【0118】

次にCDP試験片の成形方法を説明する。

## 【0119】

図2は、作製したCDP試験片の縦断面図である。

## 【0120】

図2において、サンプルに用いたチタン合金1は、厚み0.13mmのTi-15V-3Cr-3Al-3Sn合金を幅25mm、長さ300mmの形状に切断した後、接着面をアセトンにより洗浄した。

## 【0121】

引張せん断試験片と同様に、チタン合金1の接着面2（重ね合わせ長さ250mm×幅25mm）にイミダゾール化合物を付与した。

## 【0122】

引張せん断試験片と同様にイミダゾール化合物を付与したチタン合金の接着面2の上に、接着用樹脂として、目付けが60g/m<sup>2</sup>のエポキシ樹脂フィルム3を配し、更にその上に炭素繊維プリプレグからなる幅25mm、長さ250mmのCFRP4を重ね合わせた。

## 【0123】

ここでCFRPは東レ（株）製炭素繊維T800Hを強化繊維としたプリプレグを一方向に4プライ積層して成形され、繊維方向が長手方向になるように切断加工してあるものであり、接着面はサンドブラストにより表面研磨されているものである。

## 【0124】

次いで、重ね合わせ部のチタン合金とCFRPの端部を覆うように耐熱テープで仮止めをし、オートクレーブを用いて、6.0kg/cm<sup>2</sup>、180℃×2時間でチタン合金への接着を行い、CDP試験片を10体作製した。

## 【0125】

引張せん断試験片10体のうち、5体はJIS K 6850に基づいて室温にて引張せん断試験を行い、5体の試験結果の平均値を引張剪断強度として求めた。残りの5体は、耐環境試験（以下、H/Wと記載する）として、70℃×RH95%に14日間浸漬した後、室温にて同様に試験を行い、引張剪断強度を求めた。

## 【0126】

その結果、引張剪断強度は室温で20.6MPa、H/Wで18.9MPaであった。CDPの剥離トルクは、室温で15.0N・mm/mm、H/Wで12.6N・mm/mmであった。引張せん断試験、CDP試験共に試験後の破断面には、CFRPの母材破壊跡が観察された。

## 【0127】

## （実施例2）

チタン合金の接着面を粒度が#400のサンドペーパーを用いて研磨した他は実施例1と同様に引張せん断試験片、CDP試験片を作製し、引張剪断強度、CDPの剥離トルクを求めた。

## 【0128】

その結果、引張剪断強度は室温で23.6MPa、H/Wで21.8MPaであった。CDPの剥離トルクは室温で19.5N・mm/mm、H/Wで18.4N・mm/mmであった。引張せん断試験、CDP試験共に試験後の破断面には、CFRPの母材破壊跡が観察された。

## 【0129】

## （実施例3）

イミダゾール環を含むシランカップリング剤（日鉱マテリアル（株）社製イミダゾールシラン：IA100A）をエタノールを用いて1.0%濃度に希釈して得られたイミダゾールシラン溶液を用いた他は実施例2と同様に、引張せん断試験片、CDP試験片を作製し、引張剪断強度、CDPの剥離トルクを求めた。

## 【0130】

その結果、引張剪断強度は室温で 25.2 MPa、H/W で 22.1 MPa であった。CDP の剥離トルクは室温で 22.6 N・mm/mm、H/W で 20.1 N・mm/mm であった。引張せん断試験、CDP 試験共に試験後の破断面には、CFRP の母材破壊跡が観察された。

## 【0131】

(実施例 4)

実施例 1 で用いた接着用樹脂に、平均粒径 17  $\mu$ m の熱可塑性樹脂粒子を配合した他は実施例 2 と同様に同様にして、引張せん断試験片、CDP 試験片を作製し、引張剪断強度、CDP の剥離トルクを求めた。その結果、引張剪断強度は室温で 25.4 MPa、H/W で 21.8 MPa であった。CDP の剥離トルクは室温で 24.2 N・mm/mm、H/W で 20.4 N・mm/mm であった。引張せん断試験、CDP 試験共に試験後の破断面には CFRP の母材破壊跡が観察された。

## 【0132】

(実施例 5)

イミダゾール化合物をチタン合金の接着面 2 に付与する方法として、実施例 1 で用いた接着用エポキシ樹脂にイミダゾール環を含むシランカップリング剤 (IA100A) をエポキシ樹脂全重量対比 1.0% 配合した接着用エポキシ樹脂組成物をチタン合金の接着面 3 に塗布した他は実施例 2 と同様にして、引張せん断試験片、CDP 試験片を作製し、引張剪断強度、CDP の剥離トルクを求めた。その結果、引張剪断強度は室温で 24.9 MPa、H/W で 21.8 MPa であった。CDP の剥離トルクは室温で 24.5 N・mm/mm、H/W で 21.2 N・mm/mm であった。引張せん断試験、CDP 試験共に試験後の破断面には、CFRP の母材破壊跡が観察された。

## 【0133】

(実施例 6)

実施例 5 で用いた接着用エポキシ樹脂組成物に、平均粒径が 17  $\mu$ m の熱可塑性樹脂粒子を配合した他は実施例 5 と同様にして、引張せん断試験片、CDP 試験片を作製し、引張剪断強度、CDP の剥離トルクを求めた。その結果、引張剪断強度は室温で 25.1 MPa、H/W で 19.8 MPa であった。CDP の剥離トルクは室温で 26.3 N・mm/mm、H/W で 22.4 N・mm/mm であった。引張せん断試験、CDP 試験共に試験後の破断面には、CFRP の母材破壊跡が観察された。

## 【0134】

(実施例 7)

イミダゾール化合物をチタン合金の接着面 2 に付与する方法として、実施例 5 で用いた接着用エポキシ樹脂組成物をフィルミングして得られた、目付が 60 g/m<sup>2</sup> の接着用エポキシ樹脂フィルムをチタン合金の接着面 3 に配した他は実施例 2 と同様にして、引張せん断試験片、CDP 試験片を作製し、引張剪断強度、CDP の剥離トルクを求めた。その結果、引張剪断強度は室温で 25.5 MPa、H/W で 22.4 MPa であった。CDP の剥離トルクは室温で 24.8 N・mm/mm、H/W で 21.4 N・mm/mm であった。引張せん断試験、CDP 試験共に試験後の破断面には、CFRP の母材破壊跡が観察された。

## 【0135】

(実施例 8)

イミダゾール化合物をチタン合金の接着面 2 に付与する方法として、実施例 6 で用いた接着用エポキシ樹脂組成物をフィルミングして得られた、目付が 60 g/m<sup>2</sup> の接着用エポキシ樹脂フィルムをチタン合金の接着面 3 に配した他は実施例 2 と同様にして、引張せん断試験片、CDP 試験片を作製し、引張剪断強度、CDP の剥離トルクを求めた。その結果、引張剪断強度は室温で 25.1 MPa、H/W で 21.9 MPa であった。CDP の剥離トルクは室温で 26.5 N・mm/mm、H/W で 22.7 N・mm/mm であった。引張せん断試験、CDP 試験共に試験後の破断面には、CFRP の母材破壊跡が観察された。

された。

【0136】

(実施例9)

硬化前の炭素繊維プリプレグを用いて、チタン合金との接着と炭素繊維プリプレグの硬化を同時に行い引張せん断試験片とCDP試験片を作製した。

【0137】

チタン合金の形状、接着面の洗浄は実施例1と同じである。

【0138】

まず引張せん断試験片の成形方法を説明する。

【0139】

イミダゾール化合物をチタン合金の接着面2に付与する方法として、実施例8で用いた接着用エポキシ樹脂フィルムをチタン合金の接着面3に配した。次に実施例1で用いた炭素繊維プリプレグを同様に幅25mm、長さ100mmに切断し、同様に4プライ積層して、チタン合金との重ね合わせ長さが12.5mmとなるように接着面3に重ね合わせた。炭素繊維プリプレグは硬化していないため、サンドブラストによるCFRPの接着面の表面研磨はされておらず、重ね合わせ部のチタン合金と炭素繊維プリプレグの端部への耐熱テープで仮止めも行っていない。

【0140】

このサンプルをオートクレーブを用いて、実施例1と同様に6.0kg/cm<sup>2</sup>、180℃×2時間でチタン合金への接着を行うと共に、炭素繊維プリプレグの硬化を同時に行い、引張せん断試験片を10体作製した。

【0141】

次にCDP試験片の成形方法を説明する。

【0142】

チタン合金の形状、接着面の洗浄は実施例1と同様である。

【0143】

イミダゾール化合物をチタン合金の接着面に付与する方法は実施例9の引張せん断試験片の成形方法と同様である。次に実施例1で用いた炭素繊維プリプレグを同様に幅25mm、長さ250mmに切断し、同様に4プライ積層して、接着面3に重ね合わせた。実施例9の引張せん断試験片と同様にCFRPの接着面の表面研磨はされておらず、重ね合わせ部のチタン合金と炭素繊維プリプレグの端部への耐熱テープで仮止めも行っていない。

【0144】

オートクレーブの条件は実施例1と同様に6.0kg/cm<sup>2</sup>、180℃×2時間でチタン合金への接着を行うと共に、炭素繊維プリプレグの硬化を同時に行い、CDP試験片を10体作製した。

【0145】

その結果、引張剪断強度は室温で25.3MPa、H/Wで22.1MPaであった。CDPの剥離トルクは、室温で26.1N・mm/mm、H/Wで22.5N・mm/mmであった。引張せん断試験、CDP試験共に試験後の破断面には、CFRPの母材破壊跡が観察された。

(実施例10)

イミダゾール化合物をチタン合金の接着面2に付与する方法として、実施例4で用いた接着用エポキシ樹脂組成物を東レ社製炭素繊維T800Hの一方炭素繊維基材を用いて、炭素繊維目付が190g/m<sup>2</sup>なるように含浸させることによって得られた炭素繊維プリプレグをチタン合金の接着面3に配する他は実施例9と同様にして、引張せん断試験片、CDP試験片を作製し、引張剪断強度、CDPの剥離トルクを求めた。

【0146】

その結果、引張剪断強度は室温で24.9MPa、H/Wで21.9MPaであった。CDPの剥離トルクは室温で25.7N・mm/mm、H/Wで21.9N・mm/mmであった。引張せん断試験、CDP試験共に試験後の破断面には、CFRPの母材破壊跡

が観察された。

【0147】

(比較例1)

チタン合金の接着面2にイミダゾール化合物を付与しない他は、実施例1と同様にして、引張せん断試験片、CDP試験片を作製し、引張剪断強度、CDPの剥離トルクを求めた。その結果、引張剪断強度は室温で14.1MPa、H/Wで8.2MPaであった。CDPの剥離トルクは室温、H/W共にほとんど検出できないレベルであった。引張せん断試験、CDP試験共に試験後の破断面には、CFRPの母材破壊跡は観察されなかった。

【0148】

(比較例2)

チタン合金の接着面2にイミダゾール化合物を付与しない他は、実施例2と同様にして、引張せん断試験片、CDP試験片を作製し、引張剪断強度、CDPの剥離トルクを求めた。その結果、引張剪断強度は室温で15.8MPa、H/Wで11.3MPaであった。CDPの剥離トルクは室温で1.9N・mm/mm、H/Wで1.4N・mm/mmであった。引張せん断試験後の破断面には、CFRPの母材破壊跡は観察されなかった。またCDP試験後の破断面にもCFRPの母材破壊跡は観察されなかった。

【0149】

(比較例3)

比較例1で用いた接着用樹脂に、平均粒径17 $\mu$ mの熱可塑性樹脂粒子を配合した他は比較例2と同様にして、引張せん断試験片、CDP試験片を作製し、引張剪断強度、CDPの剥離トルクを求めた。その結果、引張剪断強度は室温で15.2MPa、H/Wで10.9MPaであった。CDPの剥離トルクは室温、H/W共にほとんど検出できないレベルであった。引張せん断試験、CDP試験共に試験後の破断面には、CFRPの母材破壊跡は観察されなかった。

【0150】

(比較例4)

チタン合金の接着面2にイミダゾール化合物の代わりに、エポキシシランカップリング剤を付与した。

【0151】

エポキシシランカップリング剤を接着面に付与する方法は次のとおりである。

【0152】

エポキシシランカップリング剤(信越化学社製:KBM-403)をエタノールを用いて1.0%濃度に希釈して得られたイミダゾール溶液を接着面3に塗布した後、常温でエタノールを揮発させることにより、チタン合金の接着面にエポキシシランカップリング剤を付与した他は、実施例2と同様にして、引張せん断試験片、CDP試験片を作製し、引張剪断強度、CDPの剥離トルクを求めた。その結果、引張剪断強度は室温で14.3MPa、H/Wで9.4MPaであった。CDPの剥離トルクは室温、H/W共にほぼ0であった。引張せん断試験、CDP試験共に試験後の破断面には、CFRPの母材破壊跡は観察されなかった。

【0153】

以上の結果を纏めたのが次の表2である。

【0154】



【表 2】

	室温 引張剪断強度 (MPa)	H/W 引張剪断強度 (MPa)	室温 CDP剥離トルク (N・mm/mm)	H/W CDP剥離トルク (N・m/mm)
実施例1	20.6	18.9	15.0	12.6
実施例2	23.6	21.8	19.5	18.4
実施例3	25.2	22.1	22.6	20.1
実施例4	25.4	21.8	24.2	20.4
実施例5	24.9	21.8	24.5	21.2
実施例6	25.1	19.8	26.3	22.4
実施例7	25.5	22.4	24.8	21.4
実施例8	25.1	21.9	26.5	22.7
実施例9	25.3	22.1	26.1	22.5
実施例10	24.9	21.9	25.7	21.9
比較例1	14.1	8.2	0	0
比較例2	15.8	11.3	0	0
比較例3	14.3	9.4	0	0
比較例4	15.2	10.9	0	0

表2から分かるように、チタン合金の接着面にイミダゾール化合物を有する実施例1～9はいずれもCDPの剥離トルクが室温では15.0 N・mm/mm以上、H/Wでも12.6 N・mm/mm以上であり、破断後のチタン合金の接着面にはCFRPの母材破壊の跡が確認され、接着性が良好であることが分かった。

【0155】

一方、チタン合金の接着面にイミダゾール化合物を有しない比較例1～3はいずれもC



DPの剥離トルクがほぼ0であり、簡単に剥離する。また破断後のチタン合金の接着表面にはCFRPの母材破壊の跡は確認されず、接着性が悪いことが分かった。

【0156】

また、チタン合金の接着面にエポキシシランカップリング剤を有する比較例4はCDPの剥離トルクがほぼ0であり、破断後のチタン合金の接着面にはCFRPの母材破壊の跡は確認されず、接着性が悪いことが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0157】

本発明は、以上に述べた、例えば自動車部材、建材、航空機部材、スポーツ用具部材等に用いられるチタン又はチタン合金とそれを用いた複合材料ならびにチタン又はチタン合金の表面処理方法および複合材料の成形方法に用いることができるが、これらに限られるものではない。

【図面の簡単な説明】

【0158】

【図1】本発明の複合材料を使用した引張せん断試験片の一例を示す縦断面図である。

。【図2】本発明の複合材料を使用したCDP試験片の一例を示す縦断面図である。

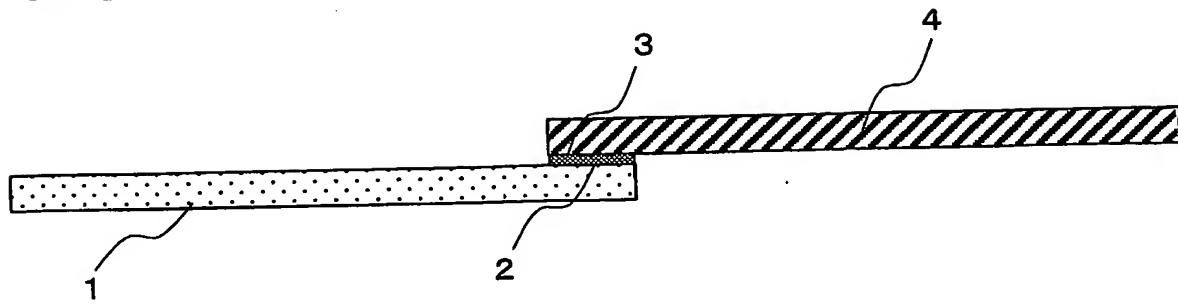
【符号の説明】

【0159】

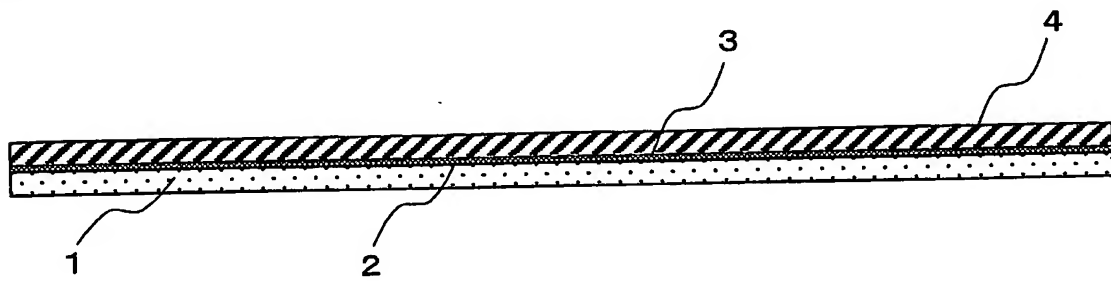
- 1……チタン合金
- 2……接着面
- 3……エポキシ樹脂フィルム
- 4……CFRPまたは炭素繊維プリプレグ

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】室温及び高温高湿度暴露後においても安定で良好な接着強度を有するチタン又はチタン合金を用いた複合材料からなるコンポジット材料を提供すること。

【解決手段】チタン又はチタン合金を用いた複合材料において、下記一般化学式化1で表されるイミダゾール化合物をチタン又はチタン合金の表面に付与した後、被着体を接着して得られる複合材料。

## 【化1】

(ここで、 $R^1$ ,  $R^2$ は炭素数が1～3のアルキル基( $n=1\sim3$ )、 $R^3$ は結合そのもの又は炭素数が1～20の脂肪族基を表す。 $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ は同一であっても異なっても良く、それぞれ、水素又は炭素数1～20の脂肪族基を表す。)

## 【選択図】図1

特願 2003-337300

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日

2002年10月25日

[変更理由]

住所変更

住所

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏名

東レ株式会社